

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷ (11) 공개번호 특2001-0086281
H01M 10/36 (43) 공개일자 2001년09월10일

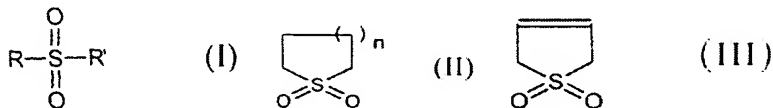
(21) 출원번호 10-2000-0081253
(22) 출원일자 2000년12월23일
(30) 우선권주장 1020000002947 2000년01월21일 대한민국(KR)
(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사
경기 수원시 팔달구 신동 575번지
(72) 발명자 김진성
충청남도 천안시 쌍용동 1920번지 주공아파트 516동 1103호
백민선
충청남도 천안시 신방동 한라동백아파트 107동 1703호
김광식
충청남도 천안시 성정동 활림 1차 아파트 1503호
김영규
대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 109동 1006호
김종섭
대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 109동 1208호
김학수
대구광역시 남구 대명4동 3010번지 4층 1반
(74) 대리인 김은진, 유미특허법인(대표변리사 김원호 송만호)

심사청구 : 있음

(54) 리튬 이차 전지용 전해액

요약

본 발명의 리튬 이차 전지용 전해액은 비수성 유기 용매; 및 하기 화학식 (I), (II) 또는 (III)으로 나타내어지는 설포계 유기 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함한다:



상기 식에서 R 및 R'는 1차, 2차 또는 3차 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 치환된 1차, 2차 또는 3차 알킬기, 알케닐기, 아릴기이고, R 및 R'는 서로 동일하거나 다를 수 있으며, n은 0~30이다. 상기 R 및 R'는 C₁~C₄의 알킬기, C₂~C₄의 알케닐기 또는 C₆~C₁₄의 아릴기인 것이 바람직하며 치환기로는 할로겐기가 바람직하다.

대표도

도1

색인어

리튬 이차 전지, 전지의 두께변화, 설포계 유기 화합물

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예 따라 제조된 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

발명의 분야

본 발명은 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 상온 충전시 및 충전 후 고온 저장시 전지의 두께가 팽창되는 것을 방지할 수 있는 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

종래 기술

최근 첨단 전자산업의 발달로 전자장비의 소형화 및 경량화가 가능하게 됨에 따라 휴대용 전자 기기의 사용이 증대되고 있다. 이러한 휴대용 전자 기기의 전원으로 높은 에너지 밀도를 가진 전지의 필요성이 증대되어 리튬 이차 전지의 연구가 활발하게 진행되고 있다. 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬-전이금속 산화물이 사용되고 음극 활물질로는 리튬 금속, 리튬 합금, 탄소(결정질 또는 비정질) 또는 탄소 복합체가 사용되고 있다. 상기 활물질을 적당한 두께와 길이로 집전체에 도포하거나 또는 활물질 자체를 필름 형상으로 도포하여 절연체인 세퍼레이터와 함께 감거나 적층하여 전극군을 만든 다음, 캔 또는 이와 유사한 용기에 넣은 후, 전해액을 주입하여 각형의 이차 전지를 제조한다.

리튬 이차 전지의 평균 방전 전압은 3.6~3.7 V 정도로 다른 알칼리 전지, Ni-MH 전지, Ni-Cd 전지 등에 비하여 높은 전력을 얻을 수 있다. 그러나 이런 높은 구동 전압을 내기 위해서는 충방전 전압영역인 0~4.2 V에서 전기화학적으로 안정한 전해액 조성물이 요구된다. 이러한 이유로 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 등의 비수성 카보네이트계 용매의 혼합물을 전해액으로 사용하고 있다. 그러나 이러한 조성을 가지는 전해액은 Ni-MH 전지 또는 Ni-Cd 전지에 사용되는 수계(aqueous) 전해액에 비하여 이온전도도가 현저히 낮아 고율 충방전시 전지 특성이 저하되는 문제점이 있다.

리튬 이차 전지의 초기 충전시 양극인 리튬-전이금속 산화물로부터 나온 리튬 이온이 음극인 탄소 전극으로 이동하여 탄소에 인터칼레이션된다. 이때 리튬은 반응성이 강하므로 탄소 전극과 반응하여 Li_2CO_3 , LiO , LiOH 등을 생성시켜 음극의 표면에 피막을 형성한다. 이러한 피막을 고체 전해질(Solid Electrolyte Interface: SEI) 필름이라고 한다. 충전 초기에 형성된 SEI 필름은 충방전중 리튬 이온과 탄소 음극 또는 다른 물질과의 반응을 막아준다. 또한 이온 터널(Ion Tunnel)의 역할을 수행하여 리튬 이온만을 통과시킨다. 이 이온 터널은 리튬 이온을 용매화(solvation)시켜 함께 이동하는 분자량이 큰 전해액의 유기 용매들이 탄소 음극에 함께 코인터칼레이션되어 탄소 음극의 구조를 붕괴시키는 것을 막아 주는 역할을 한다. 일단 SEI 필름이 형성되고 나면, 리튬 이온은 다시 탄소 음극이나 다른 물질과 부반응을 하지 않게 되어 리튬 이온의 양이 가역적으로 유지된다. 즉, 음극의 탄소는 충전 초기에 전해액과 반응하여 음극 표면에 SEI 필름과 같은 패시베이션 층(passivation layer)을 형성하여 전해액이 더 이상 분해되지 않고 안정적인 충방전을 유지할 수 있도록 한다(J. Power Sources, 51(1994), 79-104). 이러한 이유로 리튬 이차 전지는 초기의 충전 반응 이후 더 이상의 비가역적인 패시베이션 층의 형성 반응을 나타내지 않고 안정적인 사이클 라이프를 유지할 수 있다.

그러나 박형의 각형 전지에서는 SEI 필름 형성 반응중 카보네이트계 유기 용매의 분해로 인하여 전지 내부에 가스가 발생하는 문제점이 있다(J. Power Sources, 72(1998), 66-70). 이러한 가스로는 비수성 유기 용매와 음극 활물질의 종류에 따라 H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , CH_2 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 등이 될 수 있다. 전지 내부의 가스 발생으로 인하여 충전시 전지의 두께가 팽창되고, 충전 후 고온 저장시 시간이 경과함에 따라 증가된 전기화학적 에너지와 열에너지에 의하여 패시베이션 층이 서서히 붕괴되어 노출된 음극 표면과 주위의 전해액이 반응하는 부반응이 지속적으로 일어나게 된다. 또한 지속적인 가스의 발생으로 인하여 전지 내부의 압력이 상승하게 된다. 이러한 내부의 증가는 각형 전지와 리튬 폴리머 전지(PLI)가 특정 방향으로 부풀어오르는 등 전지의 특징면의 중심부가 변형되는 현상을 유발한다. 이로 인하여 전지의 전극군내 극판간 밀착성에서 극부적인 차이점이 발생하여 전지의 성능과 안전성이 저하되고 리튬 이차 전지의 세트 장착 자체를 어렵게 하는 문제점이 있다.

상기 문제점을 해결하기 위한 방법으로 일정 수준 이상의 내압 상승시 내부의 전해액을 분출시키기 위한 밸브 또는 전류 차단기(current breaker)를 장착하여 비수성 전해액을 포함하는 이차 전지의 안전성을 개선하는 방법이 있다. 그러나 이 방법은 내압 상승으로 인하여 오작동의 위험까지 야기시키는 문제점이 있다. 또한 내압 상승을 억제하기 위하여 전해액에 첨가제를 주입하여 SEI 형성 반응을 변화시키는 방법이 알려져 있다. 그 예로, 일본 특허공개 제97-73918호에는 1%이하의 디페닐 피크릴히드라질(diphenyl picrylhydrazyl) 화합물을 첨가함으로써 전지의 고온저장성을 향상시키는 방법이 개시되어 있고, 일본 특허공개 제96-321312호에는 1~20%의 N-부틸 아민류의 화합물을 전해액에 사용함으로써 수명 성능 및 장기 저장성을 향상시키는 방법이 개시되어 있으며, 일본 특허공개 제96-64238호에는 $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3}$ 몰의 칼슘염을 첨가하여 전지의 저장성을 향상시키는 방법이 개시되어 있고, 일본 특허공개 제94-333596호에는 아조 화합물을 첨가하여 전해액과 음극과의 반응을 억제시킴으로써 전지의 저장성을 향상시키는 방법이 개시되어 있다.

이와 같이 전지의 저장성과 안정성을 개선하기 위해서 소량의 유기물 또는 무기물을 첨가함으로써 SEI 필름과 같은 음극 표면에 적절한 피막 형성을 유도하는 방법을 사용하고 있다. 그러나 첨가되는 화합물은 고유의 전기화학적 특성에 따라 초기 충방전시 음극인 카본과 상호작용하여 분해되거나 불안정한 피막을 형성하며, 그 결과로 전자내 이온 이동성이 저하되고, 전지내부에 기체를 발생시키며, 내압을 상승시킴으로써 오히려 전지의 저장성과 안정성, 수명 성능 및 용량을 악화시키는 문제점이 있었다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 초기 충전시 카보네이트계 유기 용매의 분해로 인한 전지 내부의 가스의 발생을 억제할 수 있는 설펜계 유기 화합물을 함유하는 리튬 이차 전지용 전해액을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상온 충전시 및 충전후 고온 저장시 전지의 두께 변화가 거의 없는 리튬 이차 전지를 제공하기 위한 것이다.

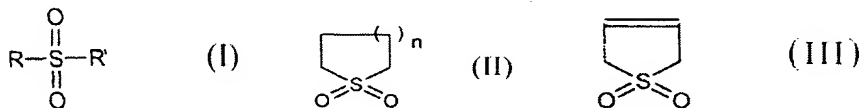
발명의 구성 및 작용

상기 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 비수성 유기 용매 및 하기 화학식 (I), (II) 또는 (III)으로 나타내어지는 설펜계 유기 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액을 제공한다.

본 발명은 또한 상기 전해액; 양극 활물질로서 리튬-전이금속 산화물로 이루어지는 양극; 및 음극 활물질로서 탄소, 탄소 복합체, 리튬금속, 또는 리튬합금으로 이루어지는 음극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

본 발명의 전해액은 비수성 유기 용매에 설펜계 유기 화합물을 첨가하여 제조된다. 본 발명에서는 하기 화학식 (I), (II) 또는 (III)으로 나타내어지는 설펜계 유기 화합물 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다:



상기 식에서 R 및 R'는 1차, 2차 또는 3차 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 치환된 1차, 2차 또는 3차 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기이고, R 및 R'는 서로 동일하거나 다를 수 있으며, n은 0~30이다. 상기 R 및 R'는 C₁~C₄의 알킬기, C₂~C₄의 알케닐기 또는 C₆~C₁₄의 아릴기인 것이 바람직하며, 치환기로는 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오도로 이루어진 군에서 선택되는 할로겐기가 바람직하다. 본 발명에 바람직하게 사용될 수 있는 설펜계 유기 화합물의 구체적인 예로는 메틸 설펜, 비닐 설펜, 페닐 설펜, 4-플루오로페닐 설펜, 벤질 설펜, 테트라메틸렌 설펜, 부타디엔 설펜 등이 있다.

설펜계 유기 화합물은 전해액에 대하여 0.1~10 중량%, 바람직하게는 0.1~5 중량%의 양으로 첨가된다. 상기 설펜계 유기 화합물의 사용량이 0.1 중량% 미만일 경우에는 전지 내부에서의 가스 발생 억제 효과를 기대하기 어렵고, 10 중량%를 초과하는 경우에는 전지의 초기 충방전 효율과 수명 성능이 사용량 증가에 따라 감소하는 문제점이 발생한다.

상기 설펜계 유기 화합물은 초기 충전시 카보네이트계 유기 용매보다 먼저 분해되어 리튬 이온과 반응하여 SEI 필름을 형성함으로써 카보네이트계 유기 용매의 분해를 억제한다. 따라서 초기 충전시 카보네이트계 유기 용매의 분해로 인한 가스의 발생을 억제할 수 있으므로 상온 충전시 또는 충전 후 고온 저장시 각종 전지나 리튬 폴리머 전지의 두께가 팽창하는 것을 방지할 수 있다.

본 발명에 사용될 수 있는 비수성 유기 용매로는 환형(cyclic) 또는 사슬형(chain) 카보네이트와 같은 유기 용매가 사용될 수 있으며, 둘 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이들의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(EC), 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 메틸에틸 카보네이트(MEC) 등이 있다.

상기 전해액에는 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆), 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF₄), 리튬 퍼클로레이트(LiClO₄), 리튬 트리플루오로메탄설포네이트(CF₃SO₃Li), 및 리튬 헥사플루오로아세네이트(LiAsF₆)중 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 지지(supporting) 전해염으로 첨가된다. 이들은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 한다.

본 발명의 리튬 이차 전지의 전해액은 통상 -20~60℃의 온도 범위에서 안정하여 4V의 전압에서도 안정적인 특성을 유지한다. 본 발명의 전해액은 리튬 이온 전지, 리튬 폴리머 전지 등 모든 리튬 이차 전지에 적용될 수 있다.

본 발명에서 리튬 이차 전지의 양극 재료로는 LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₂, LiMn₂O₄, 또는 LiNi_{1-x-y}Co_xM_yO₂ (0≤x≤1, 0≤y≤1, 0≤x+y≤1, M은 Al, Sr, Mg, La 등의 금속)와 같은 리튬-전이금속 산화물을 사용하고, 음극 재료로는 결정질 또는 비정질의 탄소, 탄소 복합체, 리튬 금속, 또는 리튬 합금을 사용한다. 상기 활물질을 적당한 두께와 길이로 박판의 집전체에 도포하거나 또는 활물질 자체를 필름 형상으로 도포하여 절연체인 세퍼레이터와 함께 감거나 적층하여 전극군을 만든 다음, 캔 또는 이와 유사한 용기에 넣은 후, 상기 설펜계 유기 화합물이 첨가된 비수성 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조한다. 상기 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 수지 필름이 사용될 수 있다.

다음은 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 및 비교예

실시예 1~10

에틸렌 카보네이트/디메틸 카보네이트(EC/DMC)가 1/1로 혼합된 비수성 유기 용매에 1M의 LiPF_6 를 첨가하고, 하기 표 1에 기재된 바와 같이 설펜계 유기 화합물을 첨가하여 실시예 1~10의 전해액을 제조하였다.

[표 1]

	설펜계 유기화합물	첨가량 (중량%)
실시예 1	메틸 설펜	2
실시예 2	비닐 설펜	2
실시예 3	페닐 설펜	2
실시예 4	4-플루오로페닐 설펜	2
실시예 5	부타디엔 설펜	2
실시예 6	테트라메틸렌 설펜	2
실시예 7	비닐 설펜	1
실시예 8	비닐 설펜	5
실시예 9	페닐 설펜	1
실시예 10	4-플루오로페닐 설펜	1

비교예 1

에틸렌 카보네이트/디메틸 카보네이트(EC/DMC)가 1/1으로 혼합된 비수성 유기 용매에 1M의 LiPF_6 를 첨가하고, 설펜계 유기 화합물을 첨가하지 않았다.

분해 전압 측정

상기 실시예 1~6 및 비교예 1의 전해액에 대하여 사이클 전압 측정(cyclic voltametry)에 의하여 분해 전압을 측정하여 하기 표 2에 기재하였다.

[표 2]

	분해전압(V)
실시예 1	0.6
실시예 2	1.3
실시예 3	1.1
실시예 4	1.06
실시예 5	0.6
실시예 6	0.8
비교예 1	0.5

사이클 전압 측정 조건은 다음과 같다:

작업 전극: MCF, 기준 전극: Li-금속, 상대 전극: Li-금속

전압 범위: 3V~0V, Scan Rate: 0.1 mV/s.

설펜계 유기 화합물이 첨가된 실시예 1~6의 전해액이 상기 화합물이 첨가되지 않은 비교예 1의 전해액에 비하여 분해 전압이 높아 초기 충전시 먼저 분해되며 상기 분해 전압에서 SEI 필름 형성 반응이 일어난다.

리튬 이차 전지의 제조

양극 활물질로서 LiCoO_2 , 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 및 도전제로서 아세틸렌 블랙을 92:4:4의 중량비로 혼합한 다음, N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 두께 20 μm 의 알루미늄 호일에 코팅한 후 건조, 압연하여 양극을 제조하였다. 음극 활물질로서 결정성 인조흑연과 바인더로서 PVDF를 92:8의 중량비로 혼합한 다음, N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 음극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 두께 15 μm 의 구리 호일에 코팅한 후 건조, 압연하여 음극을 제조하였다. 상기 제조된 전극들을 두께 25 μm 의 폴리에틸렌 재질의 세퍼레이터를 사용하여 권취, 압축하여 30mm × 48mm × 6mm인 각형 캔에 넣은 다음, 상기 실시예 1~10와 비교예 1의 전해액을 주입하여 전지를 제조하

었다.

충전 후 전지의 두께 변화

상기 실시예 1~10 및 비교예 1의 전해액을 주입하여 제조된 리튬 이차 전지에 대하여 CC-CV 조건하에서 160mA의 전류, 4.2V의 충전 전압으로 충전한 후, 1 시간 방치후 160mA의 전류로 2.5V까지 방전하고 1시간 방치하였다. 이 과정을 3회 반복한 후 600mA의 전류로 2시간 30분동안 4.2V 충전 전압으로 충전하였다. 초기 전지 조립 후 전지의 두께에 대한 충전 후 두께 증가율을 하기 표 3에 기재하였다.

[표 3]

	충전후 전지의 두께변화(%)
실시예 1	6.9
실시예 2	3.4
실시예 3	5.3
실시예 4	3.6
실시예 5	6.4
실시예 6	7.4
실시예 7	4.5
실시예 8	3.4
실시예 9	6.1
실시예 10	4.5
비교예 1	7.9

충전 후 고온 저장시 전지의 두께 변화

상기 실시예 1~6, 9, 10 및 비교예 1의 전해액을 주입하여 제조된 리튬 이차 전지에 대하여 85℃의 고온 챔버에서 4일간 방치하여 24시간마다 그 두께를 측정하여 초기 전지 조립 후 전지의 두께에 대한 충전 후 두께 변화를 하기 표 4에 기재하였다.

[표 4]

	4시간	24시간	48시간	72시간	96시간
실시예 1	17.2%	20.9%	23.3%	27.3%	31.4%
실시예 2	7.9%	12.6%	16.7%	21.1%	25.5%
실시예 3	17.8%	25.3%	27.6%	29.7%	31.9%
실시예 4	7.8%	15.3%	21.6%	23.7%	25.9%
실시예 5	17.6%	22.8%	27.2%	30.2%	33.1%
실시예 6	17.4%	20.7%	22.1%	26.3%	30.5%
실시예 9	17.6%	22.8%	27.2%	30.2%	33.1%
실시예 10	8.9%	20.6%	23.2%	25.1%	28.5%
비교예 1	22.9%	28.1%	30.9%	33.2%	35.5%

실시예 1~6, 9 및 10의 전해액이 주입된 리튬 이차 전지가 비교예 1에 비하여 두께팽창이 훨씬 감소한 것을 확인할 수 있다.

전지 수명 성능 측정

상기 실시예 2, 7, 8 및 비교예 1의 전해액을 사용하여 제조된 리튬 이차 전지에 대하여 CC-CV 조건하에서 1C, 4.2V의 충전 전압으로 충전하고 CC 조건으로 1C, 2.75V까지 방전하여 사이클 수명 특성을 측정하였다. 그 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1에서 보는 바와 같이, 비교예 1의 전해액을 사용한 전지는 충방전 사이클이 진행되는 동안 용량이 현저하게 감소한 반면에, 실시예 2, 7, 및 8의 전해액을 사용한 전지는 용량 감소가 적음을 알 수 있다. 따라서, 실시예 2, 7 및 8의 전해액을 사용한 전지가 비교예 1의 전해액을 사용한 전지보다 우수한 수명 특성을 나타냄을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 전해액에 첨가된 설폰계 유기 화합물은 초기 충전시 카보네이트계 유기 용매보다 먼저 분해되어 SEI 필름을 형성함으로써 카보네이트계 유기 용매가 분해되는 것을 억제한다. 따라서 본 발명의 전해액이 적용된 리튬 이차 전지는 초기 충전시 카보네이트계 유기 용매의 분해로 인한 가스의 발생을 억제하여 전지의 내압을 감소시키고, 상온 충전시 및 충전 후 고온 저장시 전지의 두께가 팽창되는 것을 방지하며 수명특성도 우수하다.

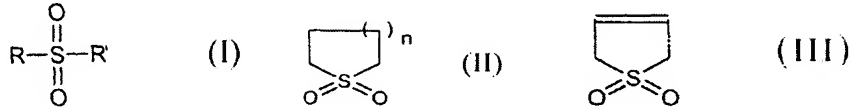
본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

비수성 유기 용매; 및

하기 화학식 (I), (II) 또는 (III)으로 나타내어지는 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 설폰계 유기 화합물을 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액:



상기 식에서 R 및 R'는 1차, 2차 또는 3차 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 치환된 1차, 2차 또는 3차 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기이고, R 및 R'는 서로 동일하거나 다르며, n은 0~3임.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 R 및 R'이 할로겐기로 치환된 1차, 2차 또는 3차 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기인 리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 설폰계 유기 화합물이 메틸 설폰, 비닐 설폰, 페닐 설폰, 4-플루오로페닐 설폰, 벤질 설폰, 테트라메틸렌 설폰 및 부타디엔 설폰으로 이루어진 군으로부터 선택되는 리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 설폰계 유기 화합물이 전해액에 대하여 0.1~10 중량%의 양으로 첨가되는 리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 5

제1항 내지 제4항중 어느 하나의 항에 따른 전해액;

양극 활물질로서 리튬-전이금속 산화물로 이루어지는 양극; 및

음극 활물질로서 탄소, 탄소 복합체, 리튬금속, 또는 리튬합금으로 이루어지는 음극을 포함하는 리튬 이차 전지.

도면

도면1

